

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:

Sung Han KIM et al.

Application No.: Unassigned

Group Art Unit: Unassigned

Filed: May 23, 2001

Examiner: Unassigned

For: A BLUE ELECTROLUMINESCENCE COMPOUND FOR AN ORGANIC
ELECTROLUMINESCENCE DEVICE NAD THE ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE
DEVICE USING THE SAME

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIOR FOREIGN
APPLICATION IN ACCORDANCE
WITH THE REQUIREMENTS OF 37 C.F.R. §1.55**

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

In accordance with the provisions of 37 C.F.R. §1.55, the applicant(s) submit(s) herewith
a certified copy of the following foreign application:

Korean Patent Application No. 2000-60968, filed October 17, 2000

It is respectfully requested that the applicant(s) be given the benefit of the foreign filing
date(s) as evidenced by the certified papers attached hereto, in accordance with the
requirements of 35 U.S.C. §119.

Respectfully submitted,

STAAS & HALSEY LLP

By:

Michael D. Stein
Registration No. 37,240

Date: 5/23/01

700 11th Street, N.W., Ste. 500
Washington, D.C. 20001
(202) 434-1500

대한민국 특허청
KOREAN INDUSTRIAL
PROPERTY OFFICE

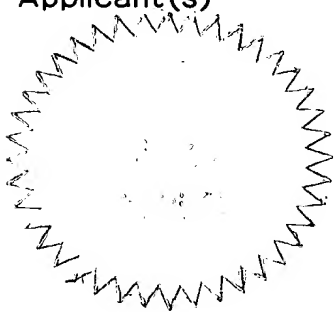
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Industrial
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2000년 제 60968 호
Application Number

출원년월일 : 2000년 10월 17일
Date of Application

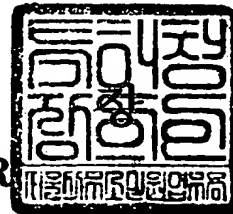
출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s)



2001 년 02 월 09 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0002
【제출일자】	2000.10.17
【발명의 명칭】	유기 전계 발광 소자용 청색 발광 화합물 및 이를 사용한 유기 전계 발광 소자
【발명의 영문명칭】	A blue luiminiscence compound for organic electroluminscene device and the organic electroluminscene device using the same
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【성명】	박상수
【대리인코드】	9-1998-000642-5
【포괄위임등록번호】	2000-055227-0
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김성한
【성명의 영문표기】	KIM,SUNG HAN
【주민등록번호】	670819-1023712
【우편번호】	137-030
【주소】	서울특별시 서초구 잠원동 동아APT 106-1602
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	유한성
【성명의 영문표기】	YU,HAN SUNG
【주민등록번호】	630330-1178321
【우편번호】	431-065
【주소】	경기도 안양시 동안구 부림동 성일APT 206-905
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	권순기
【성명의 영문표기】	KWON,SOON KI

【주민등록번호】	590328-1923612
【우편번호】	660-110
【주소】	경상남도 진주시 평거동 들말흥한APT 110동 1301호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김윤희
【성명의 영문표기】	KIM, YUN HI
【주민등록번호】	640306-2268318
【우편번호】	660-110
【주소】	경상남도 진주시 평거동 들말흥한APT 110동 1301호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	신동철
【성명의 영문표기】	SHIN, DONG CHEOL
【주민등록번호】	700206-1928116
【우편번호】	670-870
【주소】	경상남도 거창군 신원면 와룡리 1405번지
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이현욱
【성명의 영문표기】	LEE, HYUN WOOK
【주민등록번호】	700707-1822517
【우편번호】	637-840
【주소】	경상남도 함안군 산인면 모곡리 1033번지
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정현철
【성명의 영문표기】	JEONG, HYUN CHEOL
【주민등록번호】	740314-1921416
【우편번호】	667-850
【주소】	경상남도 하동군 양보면 감당리 1002번지
【국적】	KR
【심사청구】	청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 박상수 (인)

【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원

【가산출원료】 4 면 4,000 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 10 항 429,000 원

【합계】 462,000 원

【첨부서류】

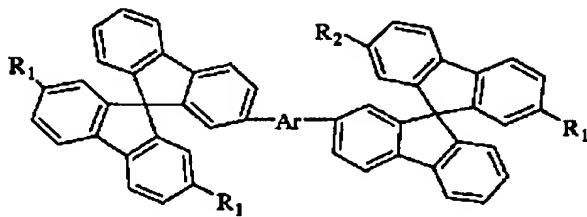
1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

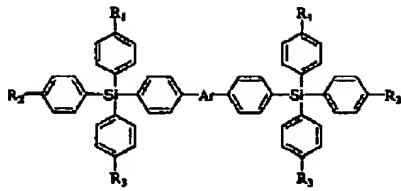
본 발명은 유기 전계 발광 소자용 청색 발광 화합물 및 이를 사용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 하기 화학식 1 또는 4로 표현되는 유기 전계 발광 소자용 청색 발광 화합물을 제공함과 동시에 이를 사용한 유기 전계 발광 소자를 제공함으로써 고효도이고 발광 효율이 개선된 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다.

[화학식 1]



상기식에서, Ar은 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 및 탄소수 1 내지 20의 알콕시기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이고, R₁ 및 R₂는 서로 관계없이 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기이다.

[화학식 4]



상기식에서, Ar은 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 것이고, R₁, R₂ 및 R₃는 서로 관계없이 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기이다.

【색인어】

유기 EL, 청색 발광 화합물, 스피로바이플루오렌, 트리아릴실페닐

【명세서】**【발명의 명칭】**

유기 전계 발광 소자용 청색 발광 화합물 및 이를 사용한 유기 전계 발광 소자(A blue luiminescence compound for organic electroluminscene device and the organic electroluminscene device using the same}

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】****<1> [산업상 이용분야]**

<2> 본 발명은 유기 전계 발광 소자용 청색 발광 화합물 및 이를 사용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 발광 효율과 휘도 특성이 개선된 유기 전계 발광 소자용 청색 발광 화합물 및 이를 사용한 유기 전계 발광 소자(Organic Electroluminscenece Divece; OLED)에 관한 것이다.

<3> [종래 기술]

<4> 최근 정보 통신 산업의 발달이 가속화됨에 따라 가장 중요한 분야의 하나인 디스플레이 소자 분야에 있어서 보다 고도의 성능이 요구되고 있다. 이러한 디스플레이는 발광형과 비발광형으로 나눌 수 있다. 발광형에 속하는 디스플레이로는 음극선관(Cathode Ray Tube: CRT), 전계 발광 소자(Electroluminescence Display: ELD), 전기 발광 다이오우드(Light Emitting Diode: LED), 플라즈마 소자 패널(Plazma Display Panel: PDP) 등이 있다. 그리고, 비발광형 디스플레이로는 액정디스플레이(Liquid Crystal Display: LCD)

등이 있다.

<5> 상기한 발광형 및 비발광형 디스플레이는 작동 전압, 소비 전력, 밝기 즉 휘도, 콘트라스트, 응답속도, 수명 그리고 표시색 등의 기본 성능을 가지고 있다. 그런데, 이 중에서 현재까지 많이 쓰이고 있는 액정 디스플레이는 상기한 기본 성능 중에서 응답속도, 콘트라스트 및 시각 의존성에 대하여 문제점을 가지고 있다. 이러한 상황 속에서 발광 다이오드를 이용한 디스플레이는 응답속도가 빠르며, 자기 발광형이기 때문에 배면광(back light)이 필요 없으며, 휘도가 뛰어날 뿐만 아니라 여러 가지 장점을 가지고 있어 액정 디스플레이의 문제점을 보완한 차세대 디스플레이 소자로서의 자리를 차지할 수 있을 것으로 전망되고 있다.

<6> 발광 다이오드는 주로 결정 형태를 갖는 무기 재료가 사용되기 때문에 대면적의 전계 발광 소자에 적용하기가 어렵다. 또한, 무기 재료를 이용한 전계 발광 소자의 경우 구동 전압이 200 V 이상 필요하고, 가격 또한 고가인 단점이 있다. 그러나, 1987년 이스트만 코닥(Eastman Kodak)에서 알루미나 퀸논(alumina quinone)이라는 π -공액 구조를 갖는 재료로 제작된 소자가 발표된 이래로 유기물을 이용한 전계 발광 소자의 연구가 활발해졌다.

<7> 전계 발광 소자(electroluminescence device: EL device)는 발광층(emitter layer) 형성용 재료에 따라 무기 EL 소자와 유기 EL 소자로 구분된다.

<8> 유기 전계 발광 소자는 형광성 유기화합물을 전기적으로 여기하여 발광시키는 자발광형 소자로 무기 EL 소자에 비해 휘도, 구동 전압 및 응답 속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 장점을 가지고 있다.

- <9> 또한, 이 소자는 수볼트의 저전압 직류 인가에서 발광하는 전도체 소자로 고휘도, 고속 응답, 광시야각, 면발광, 박형으로서 다색 발광이 가능하다는 우수한 특징을 가지고 있다.
- <10> 유기 EL 소자는 다른 디스플레이어에서는 찾아볼 수 없는 특징을 가지고 있어 풀칼라 플랫 패널 디스플레이어에서 응용이 기대되고 있다.
- <11> 일반적인 유기 EL 소자는 기판 상부에 애노드(anode)가 형성되어 있고, 이 애노드 상부에 홀 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 캐소드가 순차적으로 형성되어 있는 구조를 가지고 있다. 여기에서, 홀 수송층, 발광층, 및 전자 수송층은 유기 화합물로 이루어진 유기 박막들이다.
- <12> 상술한 바와 같은 구조를 갖는 유기 EL 소자의 구동 원리는 다음과 같다.
- <13> 상기 애노드 및 캐소드 간에 전압을 인가하면 애노드로부터 주입된 홀은 홀 수송층을 경유하여 발광층에 이동된다. 한편, 전자는 캐소드로부터 전자 수송층을 경유하여 발광층에 주입되고, 발광층 영역에서 캐리어들이 재결합하여 엑시톤(exiton)을 생성한다. 이 엑시톤이 여기 상태에서 기저 상태로 변화되고, 이로 인하여 발광층의 형광성 분자가 발광함으로써 화상이 형성된다.
- <14> 한편, 1987년 이스트만 코닥(Eastman Kodak)사에서는 발광층 형성용 재료로 저분자인 방향족 디아민과 알루미늄 착체를 이용하고 있는 유기 전계 발광 소자를 처음으로 개발하였다(Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987).
- <15> 한편, 청색 발광 재료로는 디페닐안트라센, 테트라페닐부타디엔, 디스티릴벤젠 유도체 등의 화합물이 개발되었으나 박막 안정성이 떨어져 쉽게 결정화되는 경향을 갖는다고 알

려져 있다.

<16> 이데미츠(Idemitsu: 出光興山)사에서 결가지의 페닐기가 결정화를 방해하여 박막 안정성이 개선된 디페닐디스티릴계 청색 발광 재료를 개발하였으며[H. Tokilin, H. Higashi, C. Hosokawa, EP 388, 768(1990)], 구주대학에서는 전자당김체와 전자공여체를 가져 박막안정성이 개선된 디스티릴안트라센 유도체를 개발하였다[Pro. SPIE, 1910, 180(19930)].

<17> 그러나, 이들 화합물들도 다른 색상의 발광화합물들에 비해 발광효율이 떨어지며 박막안정성이 더 개선되어야만 하므로 청색 발광 소자나 초천연색 발광 소자를 개발하기 위해서는 새로운 청색 발광 화합물의 개발이 시급한 해결 과제가 되고 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<18> 본 발명의 목적은 발광 효율과 휘도 특성이 개선된 스피로바이플루오렌(spirobifluorene)을 포함하는 청색 발광 화합물을 제공하는 것이다.

<19> 본 발명의 다른 목적은 트리아릴실릴페닐(triarylsilylphenyl)기를 갖는 청색 발광 화합물을 제공하는 것이다.

<20> 본 발명의 또 다른 목적은 상기 청색 발광 화합물을 발색 재료로 사용하고 있는 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

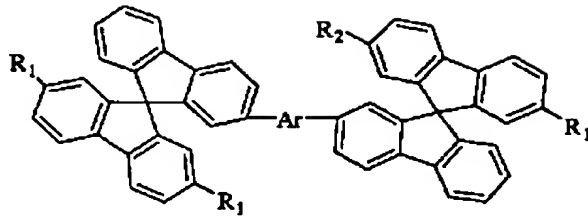
【발명의 구성 및 작용】

<21> 본 발명은 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

<22> 하기 화학식 1로 표시되는 스피로바이플루오렌(spirobifluorene)을 갖는 유기 전계 발광 소자용 청색 발광 화합물을 제공한다.

<23> [화학식 1]

<24>



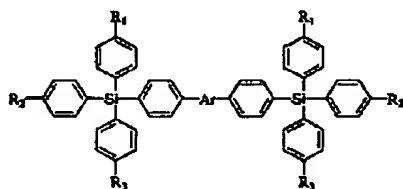
<25> 상기식에서, Ar은 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 및 탄소수 1 내지 20의 알콕시기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이고, R₁ 및 R₂는 서로 관계없이 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기이다.

<26> 또한, 본 발명은

<27> 하기 화학식 4로 표시되는 트리아릴실릴페닐(triarylsilylphenyl)을 갖는 유기 전계 발광 소자용 청색 발광 화합물을 제공한다.

<28> [화학식 4]

<29>



<30> 상기식에서, Ar은 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 것이고, R₁, R₂ 및 R₃는 서로 관계없이 수소, 탄

소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기이다.

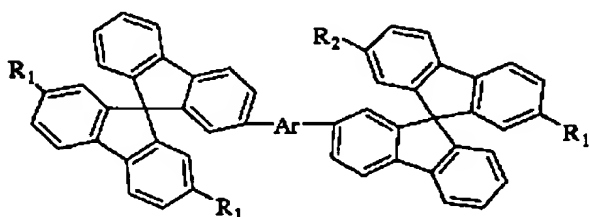
<31> 또한, 본 발명은 한 쌍의 전극 사이에 구비되어 있는 유기막을 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기막이 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

<32> 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

<33> 본 발명은 하기 화학식 1 또는 4로 표시되는 청색 발광 화합물과 이를 발색 재료로 채용하고 있는 유기 전계 발광 소자를 제공함으로써 유기 전계 발광 소자의 발광 효율 및 휘도 특성이 개선될 수 있다.

<34> [화학식 1]

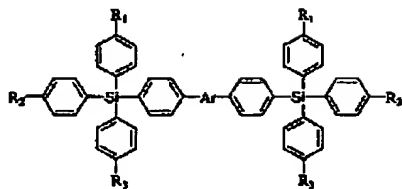
<35>



<36> 상기식에서, Ar은 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 및 탄소수 1 내지 20의 알콕시기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이고, R₁ 및 R₂는 서로 관계없이 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기이다.

<37> [화학식 4]

<38>



<39> 상기식에서, Ar은 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 것이고, R₁, R₂ 및 R₃는 서로 관계없이 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기이다.

<40> 상기 화학식 1로 표시되는 청색 발광 화합물은 분자 구조 말단에 스피로바이플루오렌 (spirobifluorene) 그룹을 포함하고 있다. 여기에서 스피로바이플루오렌 그룹은 인접된 화합물과의 π -스택킹을 막는 역할을 한다. 이와 같이, π -스택킹이 방해되면 엑시톤이 상호작용을 할 수 없게 된다.

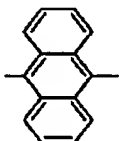
<41> 그 결과, 이로 인한 발광 효율 저하를 미연에 방지할 수 있게 된다.

<42> 또한, 스피로바이플루오렌 그룹은 두 개의 플루오렌이 서로 수직으로 위치하고 있으며, 화합물의 중심부를 차지하고 있는 안트라센과 양쪽에 위치한 스피로바이플루오렌 그룹도 입체 장애를 받아 서로 뒤틀려 있으므로 결정화를 최대한으로 방해하여 박막 안정성을 극도로 증대시킨다.

<43> 상기 화학식 1에서 Ar은 바람직하기로는 하기 화학식 2로 표시되는 것이 바람직하고, R₁ 및 R₂는 모두 t-부틸인 것이 바람직하다.

<44> [화학식 2]

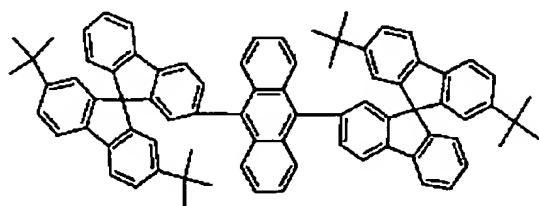
<45>



<46> 바람직한 화합물을 하기 화학식 3으로 나타내었다.

<47> [화학식 3]

<48>



<49> 한편, 상기 화학식 4로 표시되는 청색 발광 화합물은 분자 구조 말단에 트리아릴실페닐기(triarylsilylphenyl)기를 포함하고 있다. 트리아릴실페닐기 또한 인접된 화합물과의 π -스택킹을 막는 역할을 하는 것으로, π -스택킹이 방해되면 엑시톤이 상호작용을 할 수 없게 되어, 발광 효율의 저하를 미연에 방지할 수 있게 된다.

<50> 특히, 트리아릴실페닐기는 4개의 페닐기가 입체 장애로 인하여 서로 뒤틀려 있으므로 결정화를 최대한으로 방해하여 박막 안정성을 극도로 증대시킨다.

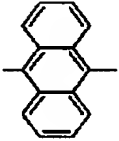
<51> 그리고, 상기 화학식 4의 화합물은 열안정성을 저하시키는 알킬기를 가지고 있지 않으므로 소자의 안정성을 크게 증가시킨다.

<52> 상기 화학식 4에서 Ar은 바람직하기로는 하기 화학식 2로 표시되는 것이 바람직하고,

R_1 , R_2 및 R_3 은 모두 수소인 것이 바람직하다.

<53> [화학식 2]

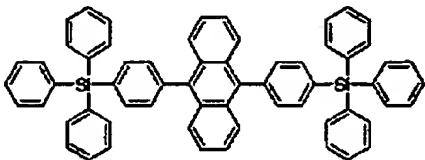
<54>



<55> 바람직한 화합물을 하기 화학식 5로 표시하였다.

<56> [화학식 5]

<57>



<58> 본 발명은 또한, 한 쌍의 전극 사이에 구비되어 있는 유기막을 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자에서 상기 유기막이 상기 화학식 1 또는 4로 표시되는 화합물을 사용함으로써 이 유기막이 발광층 등과 같은 박막을 형성함으로써 기존의 청색 발광 화합물을 사용한 경우보다 발광 효율과 휘도 특성이 개선된다.

<59> 이하, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자의 제조 방법을 설명한다.

<60> 먼저, 기판 상부에 애노드 전극용 물질을 코팅한다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기 EL 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데, 투명성, 표면 평활성, 취급 용이성 및 방수성이 우수한 유리 기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고, 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO) 등을 사용하는 것이 바람직하다.

<61> 상기 애노드 전극 상부에 홀 수송층 형성용 물질을 진공 증착 또는 스핀 코팅하여 홀 수

송층을 형성한다.

- <62> 상기 홀 수송층 물질은 특별히 제한되지는 않으며, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐-벤지딘(N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine; α -NPD) 등이 사용된다.
- <63> 이어서, 상기 홀 수송층 상부에 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 4의 발광 화합물을 포함한 발광 재료를 진공 증착하여 발광층을 형성한다.
- <64> 그 후, 상기 발광층 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공 증착하여 캐소드를 형성함으로써 유기 EL 소자가 완성된다. 여기에서, 캐소드 형성용 금속으로는 Li, Mg, Al, Al-Li, Ca, Mg-In, Mg-Ag 등이 이용된다.
- <65> 상기 발광층 상부에는 캐소드를 형성하기 이전에 전자 수송층을 형성하기도 한다. 이 전자 수송층은 통상적인 전자 수송층 형성용 물질을 사용한다.
- <66> 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 애노드, 홀 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 캐소드 중에서 선택된 2개의 층 사이에 특성 향상을 위한 중간층을 더 형성하는 것이 가능하다. 예를 들어, 애노드와 홀 수송층 사이에 홀 주입층(hole injection layer : HIL)을 더 형성할 수 있는데, 이와 같이 홀 주입층을 형성하면 홀 수송층(예: α -NPD)과 애노드(ITO) 간의 접촉력을 향상시키는 동시에 애노드로부터 홀 수송층으로 홀이 주입되는 것을 도와 주게 된다.
- <67> 상기 홀 주입층 형성물질은 특별히 제한되지 않으나, 하기 구조식의 CuPc, m-MTDATA, I-TNATA 등이 사용된다.
- <68> 유기 전계 발광 소자는 상술한 바와 같은 순서 즉, 애노드/홀수송층/발광층/전자수송층/

캐소드 순으로 제조하여도 되고, 그 반대의 순서 즉, 캐소드/전자수송층/발광층/홀수송층/애노드 순으로도 제조하여도 무방하다.

<69> 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 제시한다. 다만, 하기하는 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위하여 제시되는 것일 뿐 본 발명이 하기하는 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<70> 합성예

<71> 화학식 3의 화합물의 제조

<72> 하기 반응식 1에서 나타낸 바와 같이, 먼저 t-부틸벤젠(t-butylbenzene)에 사염화실탄소를 부가한 다음, 여기에 브롬을 첨가하여 브롬화 반응을 실시하여 4-t-부틸벤젠브로마이드(4-t-butylbenzene)(A)을 얻었다. 수율은 80 %이었다.

<73> 상기 4-t-부틸벤젠브로마이드(A)를 마그네슘과 THF로 된 혼합물에 서서히 적하하여 가열해 주면 그리냐드 시약이 만들어지며, 이 반응 혼합물에 니켈클로라이드(NiCl₂)를 첨가한 다음 8시간 동안 환류시키면 4,4'-디-t-부틸페닐렌(4,4'-di-t-butyl-diphenyl)(B)이 얻어졌다. 수율은 80 %이었다.

<74> 화합물(B)를 사염화탄소에 부가한 다음, 여기에 브롬을 첨가하여 브롬화반응을 실시하여 4,4'-디-t-부틸-2-브로모디페닐렌(4,4'-di-t-butyl-diphenyl)(C)을 얻었다. 수율은 80 %이었다.

<75> 화합물(C)를 마그네슘과 디에틸에테르로 된 혼합물에 서서히 적하하여 가열해 주면 그리냐드 시약이 만들어지며, 이 반응 혼합물에 2-브로모플루오레논(2-bromofluorene)을 부가한 다음 4시간 동안 반응시켜 화합물(D)을 얻었다. 수율은 60 %이었다.

<76> 상기 화합물(D)를 아세트산에 부가한 다음 3시간 동안 환류시켜 화합물(E)를 얻었다.

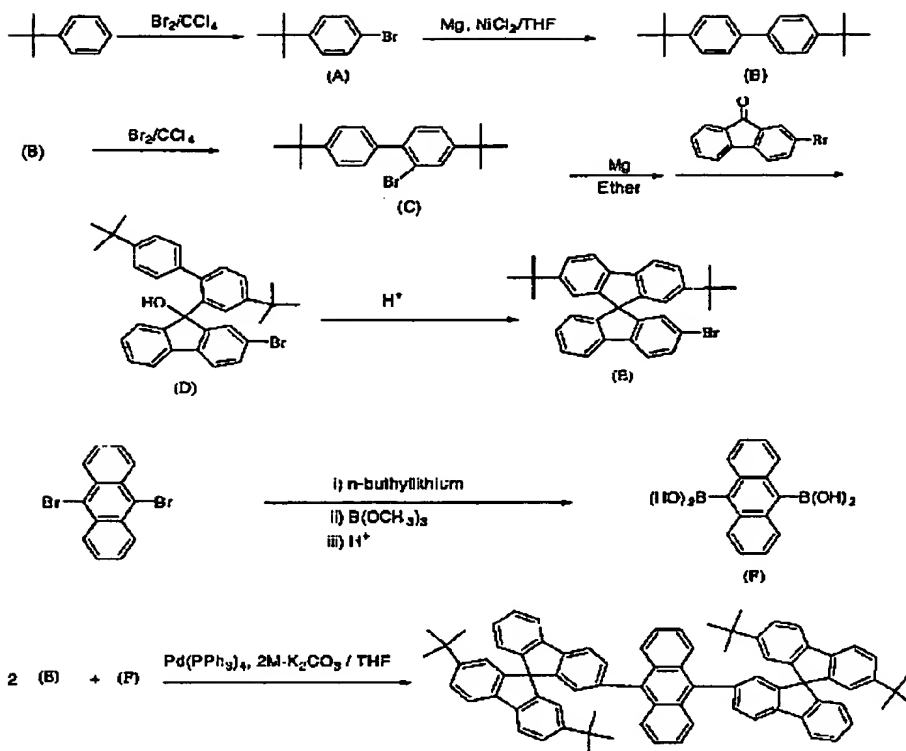
수율은 90 %이었다.

<77> 9,10-디브로모안트라센(9,10-dibromoanthracene)을 나트륨을 사용하여 건조된 디에틸에테르(diethylether)에 녹인 다음, 2 당량의 노르말부틸리튬(n-butyllithium)을 - 40 °C에서 서서히 첨가하였다. 반응 혼합물을 상온에서 1시간 동안 교반한 후, 다시 반응 혼합물을 - 70 °C까지 냉각하여 5 당량의 트리메틸보레이트(trimethylborate)를 첨가한 후, 상온에서 10시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 얼음과 황산으로 된(4 N의 H₂SO₄) 용액에 서서히 부어 2시간 동안 교반시켜 화합물(F)를 얻었다. 수율은 20 %이었다.

<78> 상기 화합물(F)와 2 당량의 화합물(E)를 THF에 용해한 다음, 여기에 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 0.6 내지 1 mol% 및 2M의 K₂CO₃ 2.5 당량을 부가하였다. 이 반응 혼합물을 24시간 동안 환류하여 화학식 3의 화합물을 얻었다. 수율은 40 %이었다.

<79> [반응식 1]

<80>



<81> 화학식 5의 화합물의 제조

<82> 하기하는 반응식 2에 나타난 바와 같이, 먼저, 1,4-디브로모벤젠(1,4-bromobenzene)을 나트륨을 사용하여 건조된 디에틸에테르(diethylether)에 녹인 후, 1 당량의 노르말부틸리튬(n-butyllithium)을 -40°C 에서 서서히 첨가하였다. 반응 혼합물을 상온에서 1시간 동안 교반한 다음 다시 반응 혼합물을 -40°C 까지 냉각하여 트리페닐실릴클로라이드(triphenylsilylchloride)를 첨가한 다음 4시간 동안 상온에서 교반하여 화학식(A)를 제조하였다. 수율은 95 %이었다.

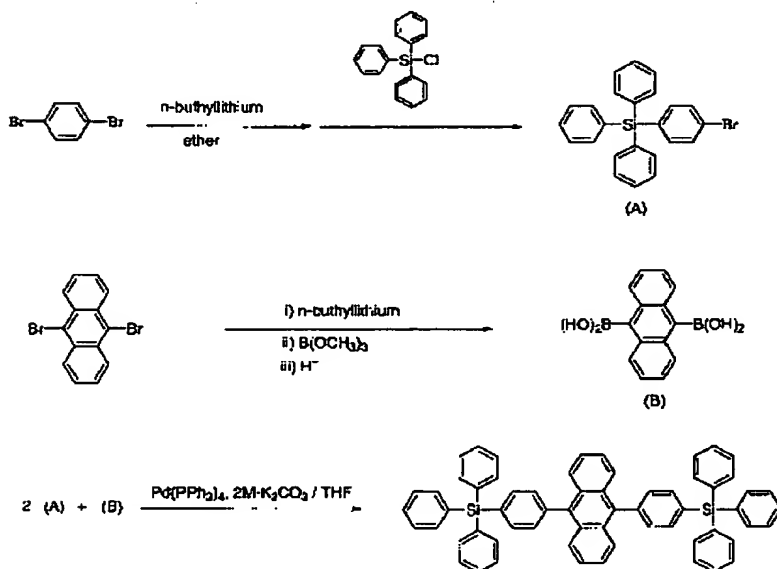
<83> 9,10-디브로모안트라센(9,10-dibromoanthracene)을 나트륨을 사용하여 건조된 디에틸에테르(diethylether)에 녹인 다음, 2 당량의 노르말부틸리튬(n-butyllithium)을 -40°C 에서 서서히 첨가하였다. 반응 혼합물을 상온에서 1시간 동안 교반한 후, 다시 반응 혼

합물을 - 70 ℃까지 냉각하여 5 당량의 트리메틸보레이트(trimethylborate)를 첨가한 후, 상온에서 10 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 얼음과 황산으로 된 (4N의 H_2SO_4) 용액에 서서히 부어 2시간 동안 교반시켜 화합물(B)를 얻었다. 수율은 20 %이었다.

<84> 상기 화합물(B)와 2 당량의 화합물(A)를 THF를 용해한 다음, 여기에 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0.6 내지 1 mol%) 및 2M의 K_2CO_3 2,5 당량을 부가하였다. 이 반응 혼합물을 24시간 환류하여 화학식 5의 화합물을 얻었다. 수율은 80 %이었다.

<85> [반응식 2]

<86>



<87> 유기 전계 발광 소자의 제조

<88> 실시예 1

<89> 유리 기판상에 ITO 전극을 형성한 다음, ITO 전극 위에 N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD)을 진공 증착하여 홀 수송층을 500 Å 두께로 형성하였다.

<90> 이어서, 상기 홀 수송층 상부에 화학식 3의 화합물을 진공 증착하여 280 Å 두께의 발광층을 형성하였다.

<91> 그 후, 상기 발광층 상부에 화학식 3의 화합물을 진공 증착하여 350 Å 두께의 전자 수송층을 형성하였다. 이 전자 수송층 상부에 Al : Li 합금을 진공 증착하여 1500 Å 두께의 알루미늄·리튬 전극을 형성함으로써 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

<92> 실시예 2

<93> 유리 기판상에 ITO 전극을 형성한 다음, ITO 전극 위에 2-TNATA를 진공 증착하여 홀 주입층을 400 Å 두께로 형성하였다. 상기 홀 주입층 상부에 α -NPD를 진공 증착하여 홀 수송층을 75 Å 두께로 형성하였다. 이어서, 이 홀 수송층 상부에 화학식 3의 화합물을 진공 증착하여 발광층을 350 Å 두께로 형성하였다.

<94> 상기 발광층 상부에 상기 화학식 3의 화합물을 진공 증착하여 전자 수송층을 350 Å 두께로 형성하였다.

<95> 그 후, 상기 전자 수송층 상부에 Al : Li 합금을 진공 증착하여 1500 Å 두께의 알루미늄·리튬 전극을 형성함으로써 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

<96> 실시예 3

<97> 화학식 3의 화합물 대신 화학식 6의 화합물을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

<98> 실시예 4

<99> 화학식 3의 화합물 대신 화학식 6의 화합물을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

<100> 실시예 5

<101> 유리 기판상에 ITO 전극을 형성한 다음, ITO 전극 위에 N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD)을 진공 증착하여 홀 수송층을 500 Å 두께로 형성하였다.

<102> 이어서, 상기 홀 수송층 상부에 화학식 5의 화합물을 진공 증착하여 280 Å 두께의 발광층을 형성하였다.

<103> 그 후, 상기 발광층 상부에 화학식 6의 화합물을 진공 증착하여 350 Å 두께의 전자 수송층을 형성하였다. 이 전자 수송층 상부에 Al : Li 합금을 진공 증착하여 1500 Å 두께의 알루미늄·리튬 전극을 형성함으로써 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

<104> 실시예 6

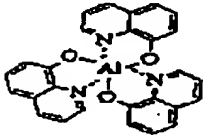
<105> 유리 기판상에 ITO 전극을 형성한 다음, ITO 전극 위에 2-TNATA를 진공 증착하여 홀 주입층을 400 Å 두께로 형성하였다. 상기 홀 주입층 상부에 α -NPD를 진공 증착하여 홀 수송층을 75 Å 두께로 형성하였다. 이어서, 이 홀 수송층 상부에 화학식 5의 화합물을 진공 증착하여 발광층을 350 Å 두께로 형성하였다.

<106> 상기 발광층 상부에 상기 화학식 5의 화합물을 진공 증착하여 전자 수송층을 350 Å 두께로 형성하였다.

<107> 그 후, 상기 전자 수송층 상부에 Al : Li 합금을 진공 증착하여 1500 Å 두께의 알루미늄·리튬 전극을 형성함으로써 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

<108> [화학식 6]

<109>

<110> 전계 발광 소자의 특성 조사

<111> 상기와 같이 제조된 전계 발광 소자에 전기장을 걸어주어 발광 다이오우드 I-V 특성을 측정하였으며, 실시예에 의해 제조된 청색 발광 화합물을 사용한 경우 턴-온(turn-on) 전압은 5 V 이었고, 색순도는 (0.14, 0.09)이었다. 또한, 효율은 3 cd/A이었다.

【발명의 효과】

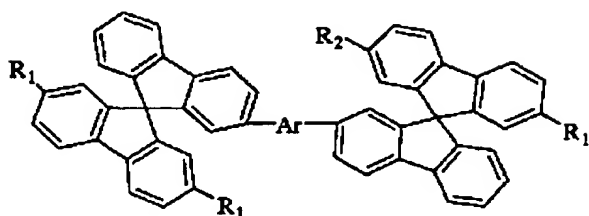
<112> 본 발명의 전계 발광 소자용 청색 발광 화합물은 스피로바이플루오렌 그룹 또는 트리아릴실페닐기를 포함하는 청색 발광 재료로 발광 효율이 우수하며, 표시 소자의 발색 재료로 유용하다. 또한, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 본 발명의 청색 발광 화합물을 이용하여 발광층 등과 같은 유기막을 형성하며 통상적인 청색 발광 화합물을 사용한 경우와 비교하여 발광 효율과 휘도 특성이 개선된다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

하기 화학식 1로 표시되는 스피바이플루오렌(spirobifulorene)을 갖는 유기 전계 발광 소자용 청색 발광 화합물:

[화학식 1]



상기식에서, Ar은 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 및 탄소수 1 내지 20의 알콕시기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이고, R₁ 및 R₂는 서로 관계없이 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기이다.

【청구항 2】

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 Ar은 안트라센, 나프탈렌, 및 페닐로 이루어진 군에서 선택되는 것인 유기 전계 발광 소자용 청색 발광 화합물.

【청구항 3】

제 1항에 있어서,

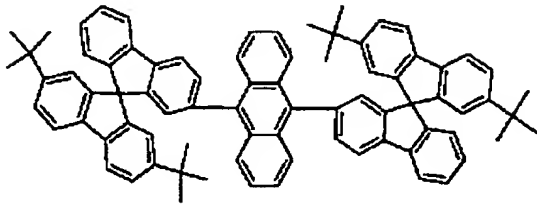
상기 화학식 1에서 R_1 및 R_2 는 t-부틸기인 유기 전계 발광 소자용 청색색 발광 화합물.

【청구항 4】

제 1항에 있어서,

상기 청색 발광 화합물이 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물인 유기 전계 발광 소자용 청색 발광 화합물:

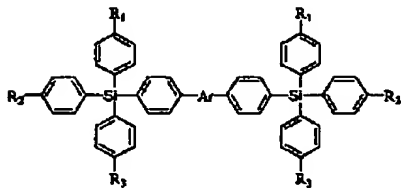
[화학식 3]



【청구항 5】

하기 화학식 4로 표시되는 트리아릴실릴페닐(triarylsilylphenyl)을 갖는 유기 전계 발광 소자용 청색 발광 화합물:

[화학식 4]



상기식에서, Ar은 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 가지면서

탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 것이고, R_1 , R_2 및 R_3 는 서로 관계없이 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기이다.

【청구항 6】

제 5항에 있어서,

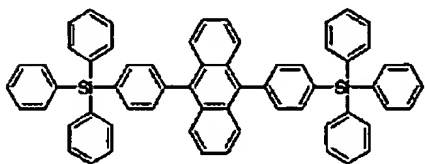
상기 화학식 4에서 Ar은 안트라센 또는 나프탈렌인 유기 전계 발광 소자용 청색 발광 화합물.

【청구항 7】

제 5항에 있어서,

상기 청색 발광 화합물이 하기 화학식 5로 표시되는 화합물인 유기 전계 발광 소자용 청색 발광 화합물:

[화학식 5]



【청구항 8】

한 쌍의 전극 사이에 구비되어 있는 유기막을 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자에 있어서,

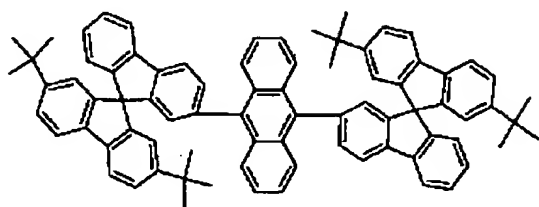
상기 유기막이 제 1항 또는 제 5항의 청색 발광 화합물을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

【청구항 9】

제 8항에 있어서,

상기 제 1항의 청색 발광 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물인 유기 전계 발광 소자:

[화학식 3]



【청구항 10】

제 8항에 있어서,

상기 제 5항의 청색 발광 화합물은 하기 화학식 5로 표시되는 화합물인 유기 전계 발광 소자:

[화학식 5]

